

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10316610 A**(43) Date of publication of application: **02.12.98**

(51) Int. Cl.

C07C 51/23
B01J 31/02
C07C 51/31
C07C 55/12
C07C 67/39
C07C 69/24
C07C 69/78
C07D307/89
C07D309/30
C07D311/76
C07D311/86
C07D313/04
// C07B 61/00

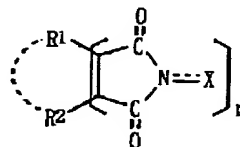
(21) Application number: **09122526**(22) Date of filing: **13.05.97**(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD ISHII YASUTAKA**(72) Inventor: **ISHII YASUTAKA
NAKANO TATSUYA**(54) **OXIDATION OF ETHERS**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To directly and efficiently produce a corresponding oxide (ester or acid anhydride) from an ether in high conversion and selectivity by bringing an ether into contact with oxygen in the presence of an oxidation catalyst constituted with a specific imide compound.

SOLUTION: In the presence of an oxidation catalyst comprising an imide of the formula (R^1 and R^2 are each H, a halogen, an alkyl, an aryl, etc., R^1 and R^2 may link to each other to form a double bond or a ring; X is oxygen or hydroxyl; n is 1-3) or a mixture thereof with a cocatalyst (for example, an oxide, an organic acid salt, an inorganic acid salt, a halide, a complex and heteropolyacid of transition metal compound), an acyclic ether or a nonaromatic cyclic ether is brought into contact with oxygen in an organic solvent inactive to the reaction, at 0-300°C, preferably 30-250°C for 30 minutes to 48 hours, preferably for 2-24 hours to oxidize the ether to the objective compound.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316610

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 C 51/23		C 0 7 C 51/23	
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02	1 0 2 X
C 0 7 C 51/31		C 0 7 C 51/31	
55/12		55/12	
67/39		67/39	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-122526
 (22) 出願日 平成9年(1997)5月13日

(71) 出願人 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府堺市鉄砲町1番地
 (71) 出願人 594144348
 石井 康敬
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (72) 発明者 石井 康敬
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (72) 発明者 中野 達也
 兵庫県姫路市新在家中の町6-20
 (74) 代理人 弁理士 畝田 充生

(54) 【発明の名称】 エーテル類の酸化方法

(57) 【要約】

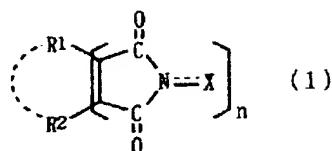
【課題】 酸素によりエーテル類を効率よく酸化でき、
 温和な条件下、対応する酸化物（エステル類、酸無水物
 など）を高い転化率および選択率で製造できる方法を提
 供する。

【解決手段】 N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミ
 ド化合物又はこのイミド化合物と助触媒とで構成された
 酸化触媒の存在下、エーテル類を酸素酸化して、対応す
 る鎖状又は環状エステル類、酸無水物を得る。助触媒
 は、遷移金属化合物であってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、 n は1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、鎖状エーテル類又は非芳香族性環状エーテル類と酸素とを接触させるエーテル類の酸化方法。

【請求項2】 一般式(1)で表わされるイミド化合物と助触媒とで構成された酸化触媒の存在下、エーテル類と酸素とを接触させるエーテル類の酸化方法。

【請求項3】 助触媒が、遷移金属化合物である請求項2記載の酸化方法。

【請求項4】 エーテル類が3～30員の環状エーテルである請求項1又は2記載の酸化方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の酸化触媒の存在下、エーテル類と酸素とを接触させ、エステル類又は酸無水物を生成させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エーテル類から対応する酸化物(鎖状又は環状エステル類、酸無水物など)を製造する上で有用な酸化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】鎖状又は環状エステル、酸無水物は、医薬、香料、染料、有機合成中間体および高分子樹脂原料として重要な化合物である。

【0003】鎖状エステルは、カルボン酸とアルコールとのエステル化反応により生成でき、ラク톤は、環状ケトンに過酸を作用させる転移反応により得ることができる。また、特開平8-38909号公報には、イミド化合物で構成された酸化触媒の存在下で、シクロヘキサノン又はシクロヘキサノールを分子状酸素により酸化し、アジピン酸を生成させる方法が提案されている。また、イミド化合物で構成された酸化触媒の存在下で、イソクロマンを分子状酸素により酸化し、イソクマリンを生成させる方法も提案されている。

【0004】しかし、酸素酸化により、鎖状又は環状エーテル類から対応するエステル類や酸無水物を得る方法は知られていない。

【0005】

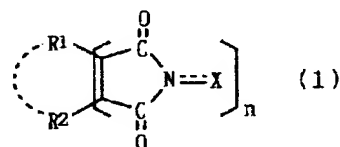
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、酸素によりエーテル類を効率よく酸化でき、エステル類や酸無水物などを生成させるのに有用な方法を提供することにある。本発明の他の目的は、温和な条件下、酸素によりエーテル類から対応するエステル類や酸無水物などを高い転化率および選択率で製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、①N-ヒドロキシフタルイミド化合物又は②N-ヒドロキシフタルイミド化合物と助触媒とで構成された酸化触媒を用いると、エーテル類から、対応するエーテル類の酸化物が高い転化率および選択率で直接かつ効率よく生成することを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の製造方法では、一般式(1)

【0007】

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、 n は1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、エーテル類と酸素とを接触させることによりエーテル類を酸化する。前記酸化触媒は、一般式(1)で表わされるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒は、遷移金属化合物(例えば、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、およびヘテロポリ酸又はその塩など)などで構成できる。

【0008】本発明の方法では、前記触媒の存在下、エーテル類と酸素とを接触させ、エステル類又は酸無水物を生成させる。

【0009】なお、本明細書において「エーテル類」を単に「基質」という場合がある。また、「エーテル類」とは、鎖状エーテルに限らず環状エーテルも含み、単一のエーテル結合に限らず複数のエーテル結合を有する化合物も含む意味に用いる。

【0010】

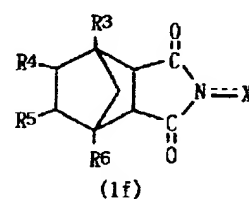
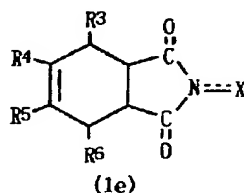
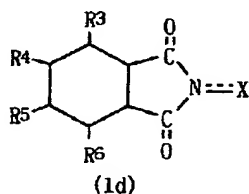
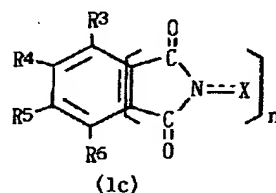
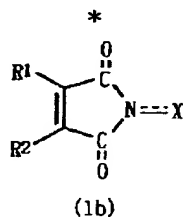
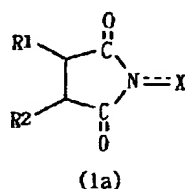
【発明の実施の形態】

【イミド化合物】前記一般式(1)で表される化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、

ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などのC₁₋₁₀程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、C₁₋₆程度、特にC₁₋₄程度のアルキル基が挙げられる。

【0011】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などのC₁₋₁₀程度、好ましくはC₁₋₆程度、特にC₁₋₄程度のアルコキシ基が含まれる。

【0012】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分がC₁₋₁₀程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分がC₁₋₆程度、特にC₁₋₄程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。



(式中、R³ ~ R⁶ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R¹、R² および n は前記に同じ)

置換基 R³ ~ R⁶ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特にC₁₋₆程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特にC₁₋₄程度のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分がC₁₋₄程度アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特にC₁₋₆程度のアシル基が例示さ

*【0013】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆程度のアシル基が例示できる。

【0014】前記置換基 R¹ および R² は、同一又は異なってもよい。また、前記一般式(1)において、R¹ および R² は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0015】好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【0016】

【化3】

れ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 R³ ~ R⁶ は、通常、水素原子、C₁₋₄程度のアルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0017】前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは、通常、1~3程度、好ましくは1又は2である。一般式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

【0018】前記一般式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水

物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0019】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン $\text{N H}_2 \text{ O H}$ とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0020】[助触媒]触媒は、前記式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒には、金属化合物、例えば、周期表2A族元素(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど)、遷移金属化合物や、周期表3B族元素(ホウ素B、アルミニウムAlなど)を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。

【0021】前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3A族元素(例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素)、4A族元素(チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど)、5A族元素(バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど)、6A族元素(クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど)、7A族元素(マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど)、8族元素(鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOs、コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIr、ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど)、1B族元素(銅Cu、銀Ag、金Auなど)、2B族元素(亜鉛Zn、カドミウムCdなど)な

どが挙げられる。

【0022】好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素(例えば、Ceなどのランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3A族元素、Ti、Zrなどの4A族元素、V、Nbなどの5A族元素、Cr、Mo、Wなどの6A族元素、Mn、Tc、Reなどの7A族元素、Fe、Ru、Co、Rh、Niなどの8族元素、Cuなどの1B族元素)、Bなどの3B族元素が含まれる。助触媒を構成する金属元素の酸化数は、特に制限されず、元素の種類に応じて、例えば、0、+2、+3、+4、+5、+6などであってもよい。助触媒としては、二価の遷移金属化合物(例えば、二価のコバルト化合物、二価のマンガン化合物など)を用いる場合が多い。

【0023】助触媒は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物(複酸化物または酸素酸塩も含む)、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やポリ酸(ヘテロポリ酸やイソポリ酸)又はその塩などである場合が多い。

【0024】また、ホウ素化合物としては、例えば、水酸化ホウ素(例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど)、ホウ酸(例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など)、ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど)、 $\text{B}_2 \text{ O}_3$ などのホウ素酸化物、ボラゼン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、 BF_3 、 BCl_3 、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル(例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど)などが挙げられる。好ましいホウ素化合物には、水素化ホウ素、オルトホウ酸などのホウ酸又はその塩など、特にホウ酸が含まれる。

【0025】水酸化物には、例えば、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などが含まれる。金属酸化物には、例えば、 $\text{Sm}_2 \text{ O}_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{V}_2 \text{ O}_3$ 、 $\text{V}_2 \text{ O}_5$ 、 CrO 、 $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ 、 MoO_3 、 MnO 、 $\text{Mn}_3 \text{ O}_4$ 、 $\text{Mn}_2 \text{ O}_3$ 、 MnO_2 、 $\text{Mn}_2 \text{ O}_7$ 、 FeO 、 $\text{Fe}_2 \text{ O}_3$ 、 $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ 、 RuO_2 、 RuO_4 、 CoO 、 CoO_2 、 $\text{Co}_2 \text{ O}_3$ 、 RhO_2 、 $\text{Rh}_2 \text{ O}_3$ 、 $\text{Cu}_2 \text{ O}_3$ などが含まれ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、 $\text{MnAl}_2 \text{ O}_4$ 、 MnTiO_3 、 LaMnO_3 、 $\text{K}_2 \text{ Mn}_2 \text{ O}_5$ 、 $\text{CaO} \cdot x \text{ MnO}_2$ ($x=0.5, 1, 2, 3, 5$)、マンガン酸塩[例えば、 $\text{Na}_3 \text{ MnO}_4$ 、 $\text{Ba}_3 (\text{MnO}_4)_2$ などのマンガン(V)酸塩、 $\text{K}_2 \text{ MnO}_4$ 、 $\text{Na}_2 \text{ MnO}_4$ 、 BaMnO_4 などのマンガン(VI)酸塩、 KMnO_4 、 NaMnO_4 、 LiMnO_4 、 $\text{NH}_4 \text{ MnO}_4$ 、 CsMnO_4 、 AgMnO_4 、 $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ 、 Mg

(MnO_4)₂、 $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2$ などの過マンガン酸塩]などが含まれる。

【0026】有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、プロピオン酸コバルト、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸マンガンなどの C_{2-20} 脂肪酸塩、チオシアン酸マンガンや対応するCe塩、Ti塩、Zr塩、V塩、Cr塩、Mo塩、Fe塩、Ru塩、Ni塩、Pd塩、Cu塩、Zn塩などが例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸コバルト、硝酸鉄、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸銅などの硝酸塩やこれらに対応する硫酸塩、リン酸塩および炭酸塩(例えば、硫酸コバルト、硫酸鉄、硫酸マンガン、リン酸コバルト、リン酸鉄、リン酸マンガン、炭酸鉄、炭酸マンガン、過塩素酸鉄など)が挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、 SmCl_3 、 SmCl_2 、 TiCl_2 、 ZrCl_2 、 ZrOCl_2 、 VCl_3 、 VOCl_2 、 MnCl_2 、 MnCl_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 RuCl_3 、 CoCl_2 、 RhCl_2 、 RhCl_3 、 NiCl_2 、 PdCl_2 、 PtCl_2 、 CuCl 、 CuCl_2 などの塩化物や、これらに対応するフッ化物、臭素化物やヨウ化物(例えば、 MnF_2 、 MnBr_2 、 MnF_3 、 FeF_2 、 FeF_3 、 FeBr_2 、 FeBr_3 、 FeI_2 、 CuBr 、 CuBr_2 など)などのハロゲン化物、 M^1MnCl_3 、 $\text{M}^1_2\text{MnCl}_4$ 、 $\text{M}^1_2\text{MnCl}_5$ 、 $\text{M}^1_2\text{MnCl}_6$ (M^1 は一価金属を示す)などの複ハロゲン化物などが挙げられる。

【0027】錯体を形成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル(OAc)、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル(アセタト)、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト(AA)、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などのハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、 H_2O (アコ)、ホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン)などのリン化合物、 NH_3 (アンミン)、NO、 NO_2 (ニトロ)、 NO_3 (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。好ましい配位子には、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、 H_2O (アコ)、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、 NH_3 、 NO_2 、 NO_3 を含めて窒素含有化合物が含まれる。

【0028】好ましい錯体には、前記好ましい遷移金属元素を含む錯体が含まれる。遷移金属元素と配位子は適当に組合わせて錯体を構成することができ、例えば、ア

セチルアセトナト錯体(例えば、Ce、Sm、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Znなどのアセチルアセトナト錯体や、チタニルアセチルアセトナト錯体 $\text{TiO}(\text{AA})_2$ 、ジルコニルアセチルアセトナト錯体 $\text{ZrO}(\text{AA})_2$ 、バナジルアセチルアセトナト錯体 $\text{VO}(\text{AA})_2$ など、カルボニル錯体やシクロペンタジエニル錯体(例えば、トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン(I)、ビスシクロペンタジエニルマンガン(II)、ビスシクロペンタジエニル鉄(II)、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ など)、ニトロシル化合物(例えば、 $\text{Fe}(\text{NO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ など)、チオシアナト錯体(例えば、コバルトチオシアナト、マンガンチオシアナト、鉄チオシアナトなど)、アセチル錯体(例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、酢酸鉄、酢酸銅、酢酸ジルコニル $\text{ZrO}(\text{OAc})_2$ 、酢酸チタニル $\text{TiO}(\text{OAc})_2$ 、酢酸バナジル $\text{VO}(\text{OAc})_2$ など)などであってもよい。

【0029】ポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V(バナジン酸)、Mo(モリブデン酸)およびW(タングステン酸)の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されず、例えば、Be、B、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、S、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、Os、Ir、Pt、Cuなどであってもよい。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、モリブデンタングステン酸、マンガンモリブデン酸、マンガンタングステン酸、マンガンモリブデンタングステン酸、バナドモリブドリン酸、マンガンバナジウムモリブデン酸、マンガンバナドモリブドリン酸、バナジウムモリブデン酸、バナジウムタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、リンバナドタングステン酸などが挙げられる。

【0030】前記式(1)で表されるイミド化合物、又はこのイミド化合物および前記助触媒で構成される触媒は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、前記式(1)で表されるイミド化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0031】前記一般式(1)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、エーテル類1モルに対して0.001モル(0.1モル%)~1モル(100モル%)、好ましくは0.001モル(0.1モル%)~0.5モル(50モル%)、さらに好ましくは0.01~0.30モル程度であり、0.01~0.25モル程度である場合が多い。また、助触媒(共酸化剤)の使用量も、反応性および選択率を低下させない範囲で適宜に選択でき、例えば、エーテル類1モルに対して0.0001モル(0.1モル%)~1モル(100モル%)、好ましくは0.0001~0.7モル、さらに好ましくは0.001~0.5モル程度であり、0.0005~0.5モル(例えば、0.005~0.5モル)程度である場合が多い。なお、助触媒の量が増加するにつれて、イミド化合物の活性が低下する場合がある。そのため、酸化触媒系の高い活性を維持するためには、助触媒の割合は、イミド化合物1モルに対して、有効量以上であって、0.1モル以下(例えば、0.001~0.1モル、好ましくは0.005~0.08モル、さらに好ましくは0.01~0.07モル程度)であるのが好ましい。

【0032】ヘテロポリ酸又はその塩を助触媒として使用する場合、基質100重量部に対して0.1~25重量部、好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部程度である。

【0033】このような酸化触媒を利用すると、酸化活性が高く、穏和な条件であっても、エーテル類の酸化反応を触媒的に促進できる。そのため、エーテル類を効率よく高い選択率で酸化でき、対応するエーテル類の酸化物(例えば、エステル類、酸無水物など)を生成させることができる。そのため、本発明の方法では、前記酸化触媒の存在下、エーテル類と酸素とを接触させて酸化する。

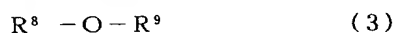
【0034】[基質]基質としての前記エーテル類は、鎖状エーテル、環状エーテル(非芳香族性環状エーテル、芳香族性環状エーテル)のいずれであってもよく、分子中に複数のエーテル結合を有していてもよい。

【0035】なお、環状エーテルのうち非芳香族性環状エーテルは、前記式(1)で表わされるイミド化合物で構成される酸化触媒の存在下で、酸化できる。また、非芳香族性環状エーテルおよび、芳香族性環状エーテルは、イミド化合物と助触媒とから構成される酸化触媒の存在下で、酸化される。

【0036】前記鎖状エーテル類には、下記式



(式中、 R^{7a} 、 R^{7b} は、同一又は異なるアルキル基、アルケニル基を示す)と、下記式



(式中、 R^8 はアルキル基、アルケニル基を、 R^9 はシクロアルキル基、アリール基を示す)で表わされるエー

テル類が含まれる。

【0037】前記式(2)、(3)のエーテル類において、アルキル基としては、直鎖状又は分枝鎖状の C_{1-15} アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基など)、好ましくは C_{1-10} アルキル基が例示できる。アルケニル基としては、直鎖状又は分枝鎖状の C_{2-15} アルケニル基[ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基(アリル基)など]、好ましくは C_{2-10} アルケニル基が例示できる。シクロアルキル基としては、 C_{3-15} シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基など)、好ましくは C_{3-10} シクロアルキル基が例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、ベンズヒドリル基、シナミル基、クメニル基、メシチル基、フェニルエチル基、フェニレン基、スチリル基、トリチル基、キシリル基などが挙げられる。

【0038】前記式(2)で表わされるエーテル類としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテルなどのジ C_{1-15} アルキルエーテル(好ましくはジ C_{1-10} アルキルエーテル)；ジアリルエーテルなどのジ C_{2-15} アルケニルエーテル(好ましくはジ C_{2-10} アルケニルエーテル)；エチルメチルエーテル、2-メトキシプロパン、メチルブチルエーテル、2-メトキシブタン、2-メトキシペンタン、1-エトキシプロパン、2-エトキシプロパン、1-エトキシブタン、2-エトキシブタン、1-エトキシペンタン、2-エトキシペンタンなどの R^{7a} と R^{7b} とが異なる C_{1-15} アルキル C_{1-15} アルキルエーテル(好ましくは R^{7a} と R^{7b} とが異なる C_{1-10} アルキル C_{1-10} アルキルエーテル)；ビニルアリルエーテルなどの R^{7a} と R^{7b} とが異なる C_{2-15} アルケニル C_{2-15} アルケニルエーテル(好ましくは R^{7a} と R^{7b} とが異なる C_{2-10} アルケニル C_{2-10} アルケニルエーテル)；メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、エトキシエチレン、3-エトキシプロピレンなどの C_{1-15} アルキル C_{2-15} アルケニルエーテル(好ましくは C_{1-10} アルキル C_{2-10} アルケニルエーテル)などが挙げられる。

【0039】前記式(3)で表わされるエーテル類としては、例えば、シクロプロピルエチルエーテル、シクロプロピルプロピルエーテル、シクロプロピルブチルエーテル、シクロブチルエチルエーテル、シクロブチルプロピルエーテル、シクロブチルブチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロヘキシルエ

チルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテルなどの C_{1-15} アルキル C_{3-15} シクロアルキルエーテル（好ましくは C_{1-10} アルキル C_{3-10} シクロアルキルエーテル）；アリルシクロヘキシルエーテルなどの C_{2-15} アルケニル C_{3-15} シクロアルキルエーテル（好ましくは C_{2-10} アルケニル C_{3-10} シクロアルキルエーテル）；メチルフェニルエーテル（アニソール）、エチルフェニルエーテル（フェネトール）、プロピルフェニルエーテル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ベンジルプロピルエーテル、アネトール、ナフチルメチルエーテル、ナフチルエチルエーテル、トリルエチルエーテルなどの C_{1-15} アルキルアリールエーテル（好ましくは C_{1-10} アルキルアリールエーテル）；アリルフェニルエーテルなどの C_{2-15} アルケニルアリールエーテル（好ましくは C_{2-10} アルケニルアリールエーテル）などが挙げられる。

【0040】また、前記式（2）又は（3）で表わされるエーテルには、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、3, 6-ジオキソオクタン、P-ジメトキシベンゼン、P-ジオキシベンゼン、1, 1'-（エチレンジオキシ）ジベンゼンなどのエーテル結合を複数有するポリエーテルも含まれる。

【0041】環状エーテル類とは、環状構造の中にエーテル結合を含む化合物をいい、脂環式エーテルに制限されるものではなく、酸素原子を有するエーテル環に、環〔芳香族性環（アリール環）、複素環など〕が縮合しているもよい。なお、本明細書では、酸素原子を有するエーテル環に芳香族性環が縮合しているものを、環状エーテルという。

【0042】環状エーテル類のエーテル環としては、3～30員環（例えば、3～30員環）、好ましくは3～16員環、特に3～16員環（例えば、4～10員環）を有する環状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、例えば、オキシラン、オキセタン、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキセパン、2-メチルテトラヒドロフラン、ピラン、1, 3-ジヒドロキシイソベンゾフラン、クロマン、クロメン、イソクロマン、キサンテン、5, 6-ジデヒドロオキソナンなどのヘテロ環エーテル；1-オキサスピロ〔4. 5〕デカン、テトラヒドロピラン-2-スピロシクロヘキサンなどのヘテロ環式スピロ化合物などが挙げられる。また、環状エーテルには、ジオキサン、1, 3, 5, 7-テトラオキソカン、3, 6, 8-トリオキサビシクロ〔3. 2. 2〕ノナン、クラウンエーテルなどのエーテル結合を複数有するポリ環状エーテルも含まれる。

【0043】エーテル類の炭素原子には、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子）、オキソ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシ

シエチル基などのヒドロキシ C_{1-4} アルキル基など）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基）、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基などが置換していてもよい。特にオキソ基は、エーテル結合に隣接する炭素原子に置換していてもよい。エーテル類の炭素原子に置換基を有するエーテル類としては、例えば、ハロゲン原子を有するエーテル〔1-クロロ-2-エトキシエタン、ビス（2-クロロエチル）エーテルなど〕、オキソ基を有するエーテル（フタリドなど）、ヒドロキシル基を有するエーテル（2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2, 2'-オキシジエタノール、3, 6-ジオキソオクタン-1, 8-ジオール、2-メトキシフェノール、オイゲノールなど）、カルボキシル基を有するエーテル〔3, 3'-オキシジプロピオン酸、4, 4'-（エチレンジオキシ）ニ安息香酸など〕などが含まれる。これらのエーテル類を本発明の酸化方法により酸化すると、温和な条件であっても、エーテル結合の酸素原子に隣接する炭素部位が酸化され、対応する鎖状又は環状エステルやカルボン酸又は酸無水物を効率よく生成させることができる。

【0044】特に、環状エーテルを用いると、員環数に対応するラクトン（ β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなど）や酸無水物（無水コハク酸、無水グルタル酸など）を容易に生成できる。

【0045】なお、エーテル類の種類によっては、エーテル結合の酸素原子に対して非隣接部位が酸化される場合がある。例えば、キサンテンなどでは、芳香環に隣接する部位が酸化され、ケトンが生成する場合がある。また、鎖状エーテルでは、主に酸素原子に隣接する炭素部位が酸化されるが、反応条件によっては、反応の進行に伴って切断され、対応するカルボン酸やアルコールが生成する場合がある。そのため、本発明のエーテル類の酸化方法は、ケトン体、カルボン酸などを生成させる上でも有用である。

【0046】〔酸化反応〕エーテル類の酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上（例えば、1モル以上）、

10

20

30

40

50

好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。

【0047】本発明の酸化方法は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、又はこれらの混合溶媒など挙げられる。なお、過剰量の基質を用いることにより、基質を反応溶媒として利用してもよい。溶媒としては、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類を用いる場合が多い。

【0048】本発明の方法は、比較的温和な条件であっても円滑に酸化反応が円滑に進行するという特色がある。反応温度は、基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0~300℃、好ましくは30~250℃、さらに好ましくは40~200℃程度であり、通常、50~150℃程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧または加圧下で行なうことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100atm(例えば、1.5~80atm)、好ましくは2~70atm、さらに好ましくは5~50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分~48時間、好ましくは1~36時間、さらに好ましくは2~24時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、前記触媒の存在下、基質と酸素とを接触させればよく、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行なうことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0049】本発明の方法では、エーテル類から医薬、香料、染料、食品、有機合成中間体および高分子樹脂原料の中間化合物として使用できるエステル類および酸無水物を得ることができる。また、酸無水物の水和により容易にジカルボン酸を得ることができる。

【0050】

【発明の効果】本発明の酸化方法では、①前記一般式(1)で表されるイミド化合物又は②このイミド化合物と助触媒とで構成された酸化触媒を用いるため、酸素酸

化によりエーテル類を効率よく酸化できる。また、温和な条件下であっても、酸素によりエーテル類を効率よく酸化できる。そのため、エーテル類の酸化物(鎖状又は環状エステル、酸無水物など)を高い転化率及び選択率で製造する上で有用である。

【0051】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

10 実施例1

テトラヒドロピラン3ミリモル、テトラヒドロピランに対して10モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、テトラヒドロピランに対して0.5モル%のコバルト(II)アセチルアセトナートCo(AA)₂、アセトニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、60℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、テトラヒドロピランの転化率40%で、δ-バレロラクトン(収率22%)と、グルタル酸(収率6%)と、無水グルタル酸(収率6%)とが得られた。

20

【0052】実施例2

アセトニトリルに代えて酢酸を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、テトラヒドロピランの転化率62%で、δ-バレロラクトン(収率26%)と、グルタル酸(収率10%)と、無水グルタル酸(収率14%)とが得られた。

【0053】実施例3

テトラヒドロピラン(3ミリモル)、テトラヒドロピランに対して10モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、テトラヒドロピランに対して0.5モル%のコバルト(II)アセチルアセトナートCo(AA)₂、酢酸5mlの混合物を、酸素雰囲気下、60℃で15時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、テトラヒドロピランの転化率67%で、δ-バレロラクトン(収率28%)と、グルタル酸(収率11%)と、無水グルタル酸(収率9%)とが得られた。

30

【0054】実施例4

オキセパン(3ミリモル)、オキセパンに対して10モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、オキセパンに対して0.5モル%のコバルト(II)アセチルアセトナートCo(AA)₂、アセトニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、60℃で8時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、オキセパンの転化率が74%で、ε-カプロラクトン(収率28%)と、アジピン酸(収率10%)と、無水アジピン酸(収率8%)とが得られた。

40

【0055】実施例5

イソクロマン(2ミリモル)、イソクロマンに対して3モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、イソクロマンに

50

対して0.5モル%のコバルト(II)アセチルアセトナートCo(AA)₂、ベンゾニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、85℃で8時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、イソクマリン(収率99%)が得られた。

【0056】実施例6

ベンジルメチルエーテル(2ミリモル)、ベンジルメチルエーテルに対して2モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、ベンゾニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、安息香酸メチル(収率60%)が得られた。

【0057】実施例7

ジヘプチルエーテル(2ミリモル)、ジヘプチルエーテルに対して3モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、ベンゾニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、100℃で20時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、ヘプチル酸ヘキシル(収率16%)が得られた。

【0058】実施例8

キサンテン(2ミリモル)、キサンテンに対して10モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、ベンゾニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、100℃で20時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、9-オキソキサンテン(収率99%以上)が得られた。

【0059】実施例9

10 フタリド(2ミリモル)、フタリドに対して2モル%のN-ヒドロキシフタルイミド、ベンゾニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、無水フタル酸(収率46%)が得られた。上記実施例から明らかなように、エーテル類を効率よく酸化でき、対応する酸化物(エステル、酸無水物、カルボン酸、アルコールなど)を効率よく生成できる。また、エーテル結合の酸素に非隣接の炭素部位や環状エステル類も酸化できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 69/24
69/78
C 0 7 D 307/89
309/30
311/76
311/86
313/04
// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 C 69/24
69/78
C 0 7 D 307/89
309/30
311/76
311/86
313/04

C 0 7 B 61/00

A
D

3 0 0

